Aus der Abteilung für zahnärztliche Materialkunde und
Metallurgie des Universitätsinstitutes in Berlin
Leiter: Prof. Dr. Schönbeck

Beitrag zur Kenntnis der weißen Edelmetallegierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin,
vorgelegt von

OTTO JUNG
Zahnarzt
aus Berlin

Tag der Promotion: 30. Juli 1937

Druck: W. Vobach & Co., Abt. des „Universalverlag W. Vobach & Co. – Bernhard Meyer – Curt Hamel", Leipzig

M 191

Gedruckt mit Genehmigung

der

Medizinischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin

---

Dekan: Professor Dr. Siebeck

Referent: Professor Dr. Schönbeck

Korreferent: Professor Dr. Schröder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gewidmet meinen lieben Eltern

Die Maßnahmen der Reichsregierung zwecks Einschränkung des Goldverbrauches für zahnärztliche Arbeiten zwangen die Metallurgen und die Scheideanstalten, neue edle Legierungen zu finden, die die hochkarätigen Goldlegierungen vollwertig ersetzen können.

Nach dem Kriege versuchte man die gelben Goldersatzlegierungen in den Handel zu bringen. (Messinglegierungen, z. B. Randelf, Kosmos, Viktoria). Diese unedlen Legierungen zeigten aber keine Mundbeständigkeit und waren infolge ihres hohen Kupfergehaltes und auch ihres Bleigehaltes höchst gefährlich für den Patienten, so daß sich später das Reichsgesundheitsamt veranlaßt sah, vor dem Verarbeiten dieser Legierungen zu warnen.

Wenn an Stelle der Goldlegierung ein neuer Austauschwerkstoff hergestellt werden sollte, so war es selbstverständlich, daß nur korrosionsfeste Metalle in Frage kommen konnten. Man wählte für diese Zwecke Silber, mußte aber diesem eine Komponente hinzufügen, die das Silber vor Verfärbung sichert. Die beiden hierzu geeigneten Edelmetalle, die mit Silber in jedem Verhältnis feste Lösungen bilden, sind Gold und Palladium.

In der Zahnheilkunde kannte man schon früher Legierungen von Silber und Palladium. Der hohe Preis und die geringe Härte waren ein Hinderungsgrund der Anwendung. Doch der Preissturz des Platins, mit dem der des Palladiums Hand in Hand ging, hat es mit sich gebracht, dieses wertvolle Edelmetall als Legierungskomponente im größeren Umfange für die zahnärztlichen Materialien zu verwenden. Palladium gehört im periodischen System zur Platingruppe und hat den tiefsten Schmelzpunkt und das niedrigste spezifische Gewicht.

Pt. — 1764^0; s — 211,4
Pd. — 1557^0; s — 11,5[1]

Wie schon erwähnt, bildet Palladium mit Silber in jedem Verhältnis feste Lösungen. Diese Legierungen zeichnen sich durch

[1] Choulant. Deutsche zahnärztliche Wochenschrift. 1934.

ihr niedriges spezifisches Gewicht aus. Schon vor zehn Jahren hat man in Amerika Legierungen aus 40% Palladium und 60% Silber hergestellt. Doch war der Schmelzpunkt zu hoch, und die Legierung zeigte geringe Festigkeit. Legierungen mit weniger als 15% Palladium waren aber nicht farbbeständig. Gerlach stellt in seiner Arbeit „Palladium-Silber-Legierungen in der Zahnheilkunde" fest, daß mindestens 30% Palladium, wie im Pedagan, enthalten sein muß[2]. Haubenreißer stellte an Werkstücken nach verschiedener Vorbehandlung (homogenisieren eine Stunde bis 500° und 800°, je abgeschreckt und abgekühlt) fest, daß bei den Blechen bis zu 10% Palladiumzusatz durch Schwefelwasserstoff eine deutliche mattgraublaue Verfärbung sichtbar war, die sich durch einen dicken Belag darstellte, der ziemlich fest dem Werkstück anhaftete. Es handelte sich hier um Schwefelsilber. Bei 15% Palladiumzusatz aller Serien wurde ein Übergang zur Farbbeständigkeit festgestellt, so daß mit 15% Palladiumzusatz die binäre Silber-Palladium-Legierung praktisch resistent ist. Die Werkstücke sehen nur noch leicht gesprenkelt aus. Steigt der Palladiumgehalt weiter, so zeigen sich nicht mehr die geringsten Spuren der Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Gold beeinflußt die Farbbeständigkeit nicht so stark wie Palladium.

Nachstehendes Schliffbild bezieht sich auf eine Palladium-Silber-Legierung mit 30% Palladiumgehalt[3].

Um nun die Härte der Legierungen Palladium-Silber zu erhöhen, mußten andere Elemente mit hereingenommen werden. Gleichzeitig wurde dadurch ein Heraufschnellen des Schmelzpunktes verhindert. Nickel kommt nicht in Frage, da es die Legierungen gegen die Einwirkungen der Gebläseflamme und erhitzten Einbettmasse empfindlich macht[4]. Bei den Silber-Palladium-Legierungen, Palliag B und M, fehlt Nickel vollständig.

Kupfer darf aber nur so viel enthalten sein, daß im Raumgitter des Moleküls seine Atome vom Palladium- und Silberatome so umstellt

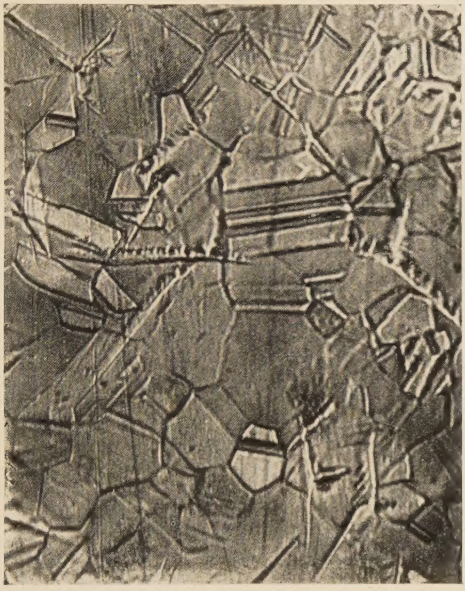
---

[2] Der Einfluß des Palladiumgehaltes in Legierungen und auf Aufbau der Verfärbungsmöglichkeiten durch Schwefelwasserstoff Haubenreißer, Diss. 1937.

[3] Aus: Der Einfluß des Palladiumgehaltes in Legierungen und auf Aufbau der Verfärbungsmöglichkeiten durch Schwefelwasserstoff. Haubenreißer, Diss. 1937.

[4] Degussa — Brief 24.

sind, daß das Kupfer durch sie vor Angriffen geschützt wird[5]. Ist dies nicht der Fall, so werden Silber und Palladium ihre schützende Wirkung nicht ausüben können, und es kommt zu einer Kupferoxydschicht. Andere Zusätze zu Silber-Palladium-Legierungen sind noch Mn, Sn, Zn, Cd, Al, Mg, Si und Ta.



Gold wird zur Legierung hinzugesetzt, um eine leichtere Verarbeitung der Legierung zu erzielen.

Das Bild 2 zeigt z.B. eine Silber-Palladium-Legierung mit Zusätzen, wie solche für zahnärztliche prothetische Arbeiten im Handel ist.

Zur Feststellung des Aufbaues der Edelweißmetallegierung, der Kontraktion, der Spannungsdifferenzen zu hochkarätigen Golden und der Kontraktion wurden Güsse aus Pedagan, Alba, Phöbusgold, Pallagold, Palliag B und M ausgeführt. Bei dieser Auswahl sind Legierungen ohne Goldzusatz und mit Goldzusatz enthalten.

Durch die mikroskopische Betrachtung polierter und geätzter Metallproben sollen die Fragen gelöst werden, ob die Legierungen

[5] Schönbeck, Kurzer Leitfaden der zahnärztlichen Metallkunde.

homogene Mischkristalle enthalten oder einen heterogenen Aufbau zeigen. Zeigt die Legierung einen homogenen Aufbau, so ist sie zu untersuchen, ob der Guß zur Kornseigerung neigt. Von jedem Metall wurden zwei Güsse hergestellt. Der erste Guß kühlte langsam

ab, und der zweite wurde sofort nach dem Guß in Eiswasser abgeschreckt. Die Schliffe wurden mit einer gesättigten Zyankalilösung mit Perhydrol geätzt. Die sich bildenden Oxydschlacken wurden durch heftiges Abreiben mit Alkohol entfernt. Die Untersuchung hat ergeben, daß die Palladium-Silber-Legierungen mit oder ohne Goldzusatz aus homogenen Mischkristallen bestehen (siehe Abb. 2).

Wurden Schmelzen nach dem Gusse abgeschreckt, so zeigten sie deutlich starke Seigerung. Dies ist nach Schönbeck dadurch zu erklären, daß die schnell abgekühlten Schmelzen keine Möglichkeit für Diffusion zwischen den sich ausscheidenden Kristallen und der

Schmelze haben, und es werden sich Kristalle von verschiedener Konzentration abscheiden, das heißt, das Gefüge ist heterogen.

Abb. 3 zeigt uns ein geseigertes Gefüge.

Zu gleichen Ergebnissen kommt auch Spanner[6].

[6] Palladium-Silber-Legierungen, Spanner, Pforzheim.

Diese Erscheinungen lassen sich selbst durch langes Tempern sehr schwer beseitigen. Heterogene Legierungen im Munde zeigen bald Verfärbungen, die sich einschränken lassen, indem man das Werkstück auf Hochglanz poliert. Beim Hochglanz werden wahrscheinlich edle Bestandteile als Film über das Werkstück gezogen.

Um die Kontraktion zu bestimmen, wurden alle Gußkörper gleich groß hergestellt, und zwar 1 qcm, die Wachsmodelle wurden mit Alkohol benetzt und dann in einen Durotermkern eingebettet. Die zweite Einbettung erfolgte in gewöhnlicher Einbettungsmasse. Dann wurden die Zylinder in den Vorwärmofen gestellt. Die Abbinde- und thermische Expansion des Duroterm beträgt ungefähr 1,6 %. Dadurch ist die Kontraktion der Dentalgolde ausgeglichen. Die Edelweißmetallegierungen zeigen wohl aber doch eine höhere Kontraktion. Meine Nachmessungen zeigen Werte bis zu 1% und darüber. Nach dem Gußverfahren von Raach und Ackers zur Vermeidung der Kontraktion wird erst ein Meistermodell hergestellt, hiervon wird nach Isolation mit Trinox ein Abdruck in Expansionsabdruckgips gemacht. Dieser Abdruck wird mit Tinit ausgegossen. Auf diesem Modell wird mit Bleistift der Konstruktionsentwurf gemacht und ausgeführt, entfettet und zweizeitig in Hohenbocka-Einbettungsmasse eingebettet. Ausbrennen des Wachses und anschließend Ausglühen der Muffel auf 750° etwa 20 Minuten. Dann wird das Gußmetall geschmolzen und gegossen. Der fertige Guß kommt dann zurück in den Vorwärmofen zwecks gleichzeitiger Vergütung auf 450° für 15 Minuten. Das Absäuern geschieht dann in 10%iger Schwefelsäurelösung. Die weitere Verarbeitung ist wie bei Gold. Wenn man diesen Arbeitsgang übersieht, und er ist schneller gelesen als getan, so muß man feststellen, daß er wohl reichlich kompliziert und für die Praxis schwer durchführbar ist.

Aus dem Vorhergesagten ist zu entnehmen, daß diese Legierungen in 10%iger Schwefelsäure gebeizt werden sollen. Hierbei wird das beim Guß entstandene Kupferoxyd aufgelöst, und das erst dunkelgrau aussehende Werkstück wird hellglänzend. Salzsäure und Salpetersäure sollen nicht benutzt werden. Salpetersäure löst Silber, Palladium. Salzsäure verändert infolge ihrer Verflüssigung — nach Spanner — wahrscheinlich das Gefüge.

Zu Beginn der Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß Schwefelwasserstoff das Silber angreift und Schwefelsilber entsteht. Dieses Verhalten des Silbers wird durch den Palladiumgehalt eingeschränkt bzw. beseitigt. Haben wir aber nun gipshaltige Einbettungsmassen, die sich bei Temperaturen über 600° zersetzen, so werden die Schwefel enthaltenden Zersetzungsprodukte bei höherer Temperatur Silber- und Palladiumsulfid bilden. Erst geschieht dies nur an der Oberfläche, später aber gehen diese Verbindungen infolge ihrer Verflüssigung in die Tiefe[7] und schieben sich an den Korngrenzen entlang. Ihr Schmelzpunkt liegt bereits bei ungefähr 700°. Dieser Vorgang spielt sich also schon beim Vorwärmen ab. Hierdurch wird die Legierung warmbrüchig, kann vielleicht sogar kaltbrüchig werden. Eine andere Quelle der Schwefelzufuhr kann auch die Gasflamme sein, wenn nicht genug Luft der Flamme zugeführt wird.

Da in der Praxis die Möglichkeit einer Kombination zwischen dem weißen Edelmetall und dem Gold gegeben ist, wurde festgestellt, wie groß die elektromotorische Kraft eines derartig zusammengestellten Elementes ist. Die entstehende Spannung wird um so größer sein, je weiter die Elemente in der Spannungsreihe entfernt sind. In meiner Versuchsanordnung tauchte ich Feingold und die zu untersuchende Legierung in leicht angesäuertes Wasser. Zwischen die Elemente wurde ein Millivoltmeter geschaltet. Auf der Skala des Millivoltmeters konnte man dann die Spannung des bei der Betätigung des Elementes auftretenden Arbeitsstromes ablesen.

Die Spannung sinkt allmählich und geht schließlich auf den Nullpunkt zurück. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung wurde der Ausschlag des Millivoltmeters zu Beginn des Versuches gemessen, dann alle 10 Sekunden abgelesen, bis die elektromotorische Kraft gleich Null war. Untersucht wurden wieder alle zwölf Versuchswerkstücke. Beim Betrachten der aufgezeichneten Zeit-Spannungskurven sieht man, daß nie eine höhere Spannung als 1,2 mV zwischen Feingold und Silber-Palladium-Legierungen aufgetreten ist. Nach 20 Sekunden waren sie selten höher als 0,5 mV. Zwischen 1 und 2 Minuten wurde meistens der Nullpunkt erreicht. Wenn auch manchmal die elektromotorische Kraft erst nach 10 bis

[7] Degussa — Brief 27.

14 Minuten auf den Nullpunkt ging, so war sie doch von der Zweiminutengrenze ab meistens nur noch 0,2 mV, hatte also praktisch gar keine Bedeutung. Beim Betrachten der Kurven fällt aber auf, daß einige der abgeschreckten Legierungen zum Teil gegen Feingold eine geringere Spannung zeigten und schneller den Nullpunkt erreichten als die langsam abgekühlten Werkstücke. Die mikroskopisch-photographischen Aufnahmen zeigten, daß die abgeschreckten Legierungen stark seigern, weshalb ein Abschrecken der glühenden Güsse zu vermeiden ist (siehe Tabelle 1).

Berücksichtigt man aber, daß die Spannungsunterschiede ganz gering sind, so dürften die auftretenden Differenzen von untergeordneter Bedeutung sein. Durch die vorige Versuchsanordnung wurde, wie schon gesagt, die Arbeitsspannung des Elementes gemessen. Um aber die elektromotorische Kraft ohne Stromverbrauch kennenzulernen, wurde der Pehavi-Apparat der Firma Hartmann & Braun benutzt, der nach Art der Kompensationsmethode gebaut ist.

Als Elektrolyt wurde ½%ige Milchsäure benutzt. Die gefundenen Werte sind natürlich höher als beim Millivoltmeter. Sie schwanken zwischen 60 mV bis 100 mV. Diese Spannungen sind aber praktisch belanglos. Die einzelnen Werte ersieht man aus der Tabelle 2.

Es war nicht nur von Interesse, die Spannungsdifferenzen zwischen Feingold und den einzelnen Silber-Palladium-Legierungen festzustellen, sondern auch die Legierungen auf Korrosionsfestigkeit zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurden alle zwölf Werkstücke auf einer analytischen Waage gewogen. Anschließend wurden sie für 5 Tage in eine Lösung von 1% Milchsäure und 0,25% NaCl gelegt und in einen Brutschrank mit einer Temperatur von 28° gestellt. Nach 5 Tagen wurden die Werkstücke herausgenommen und wieder gewogen. Die Differenz der Wägungen entspricht dem Gewichtsverlust. Da nun die Korrosion immer in Gewichtsverlust für 1 Tag und 1 dm^2 angegeben wird, ist die Kenntnis der Oberfläche des Werkstückes wichtig. Dieser Wert muß mit 5 (Anzahl der Tage) multipliziert werden. Zum Schluß wurde der Gewichtsverlust durch die vorher errechnete Zahl dividiert.

Die Rechnung wird am leichtesten verständlich an Hand eines Beispieles:

Wir wählen die bekannte Legierung Pedagan und davon wieder den abgeschreckten Guß. Die einzelnen Seiten sind:

$$a = 0{,}097 \text{ dm}$$
$$b = 0{,}098 \text{ dm und}$$
$$c = 0{,}009 \text{ dm lang.}$$

Da die Oberfläche $= 2\,ab + 2\,ad + 2bd$ groß ist, erhalten wir den Wert

$$F = 0{,}001764 \text{ dm}^2.$$

Die Korrosion kann nach der Formel

$$K = \frac{g}{\text{Tag} \cdot \text{dm}^2}$$

errechnet werden, und so erhalten wir für Pedagan abgeschreckt den Wert 0,0062 pro Tag und dm^2. Dieser Wert ist aber so klein, daß er praktisch nicht in Frage kommt. Fünf von den zwölf Versuchsstücken zeigten überhaupt keine Korrosion, und die letzten sechs entsprechen ungefähr dem Beispiel Pedagan. Die gefundenen Werte sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Bemerkenswert ist nur, daß fast alle abgeschreckten Werkstücke Korrosionswerte von Null ergaben.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Silber-Palladium-Legierungen keine Ersatzmetalle, sondern vollwertige neue Werkstoffe der zahnärztlichen Prothetik darstellen. Die Legierungen müssen einen Palladiumgehalt von über 15% haben, da sonst keine Farbbeständigkeit vorhanden ist. Die Legierungen zeigen Mischkristalle und sind durch Abschrecken und Anlassen auf etwa 400 bis 500° zu vergüten. Korrosions- sowie Spannungsmessungen ergeben, daß sie vollkommen gleichwertig den bisherigen Edelmetallen der zahnärztlichen Prothetik sind.

Hinsichtlich der Einbettungsmassen ist zu sagen, daß diese keinen oder nur sehr wenig Gips enthalten sollten, da sich der Gips bei der zum Gießen notwendigen hohen Temperatur zersetzt und Bildung von Silber- und Palladiumsulfiden veranlaßt.

Die den Legierungen eigene starke Kontraktion muß durch eine expansierende Einbettungsmasse ausgeglichen werden. Das Absäuern der Silber-Palladium-Legierungen muß in 10% Schwefelsäure vorgenommen werden. Wenn alle diese Vorschriften beachtet werden, so sind die neuen Silber-Palladium-Legierungen vollwertige zahnärztliche Werkstoffe. Ihre Verwendung sichert dem Zahnarzt einen guten kosmetischen Erfolg und trägt dazu bei, Devisengold zu sparen.

Am Schluß dieser Arbeit sei es mir noch erlaubt, all den Firmen für die Überlassung der einzelnen Legierungen zu danken. Aber mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Schönbeck für die Überlassung der Arbeit und die Erlaubnis, im Laboratorium arbeiten zu dürfen. Immer war Herr Professor Schönbeck bereit, mich nicht nur während der Doktorarbeit, sondern während meines ganzen Studiums der Zahnheilkunde zu beraten und zu fördern. Und ich spreche hiermit noch einmal meinen besten Dank aus für alle seine Hilfe und Bemühungen.

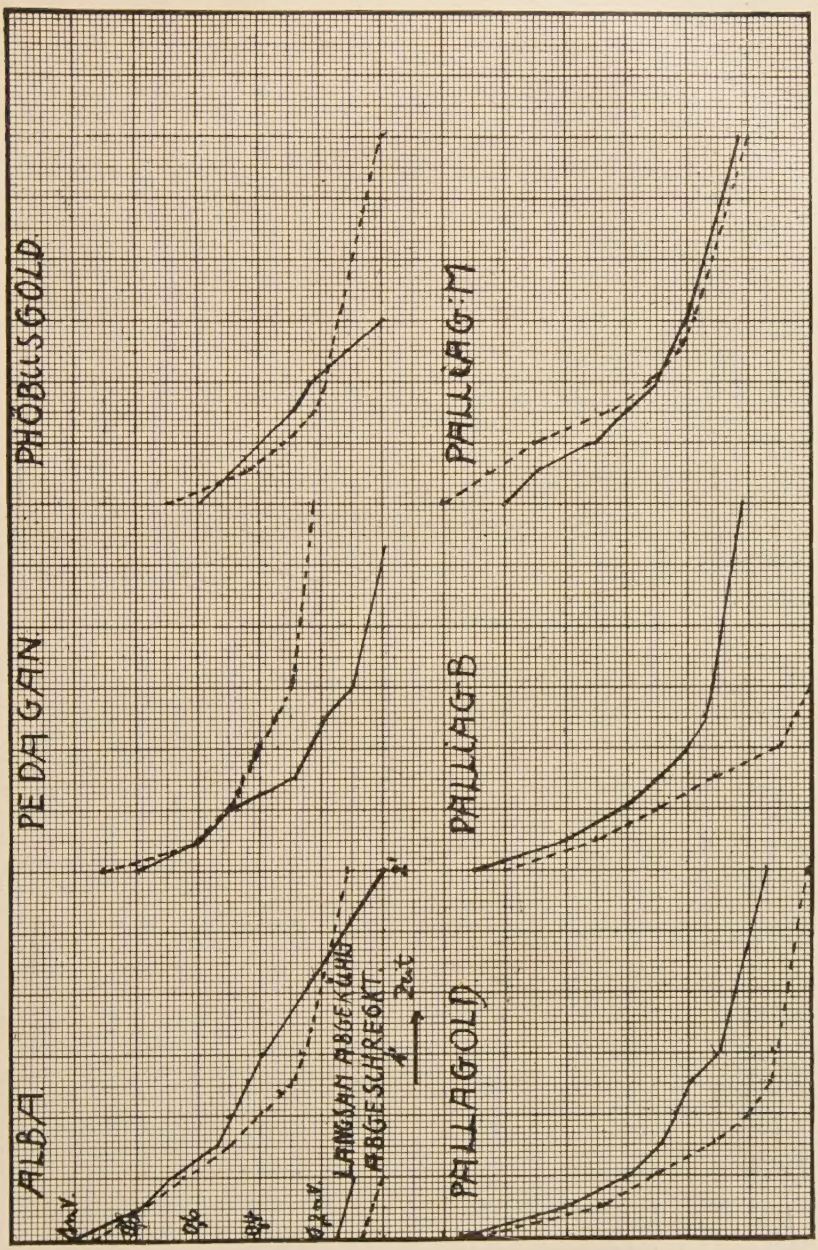

ALBA
PE DA GAN
PHÖBUSGOLD
PALLAGOLD
PALLAG B
PALLAG M
LANGSAM ABGEKÜHLT
ABGESCHRECKT
Zeit

Tabelle 1

Metall	Art des Abkühlens	Spannung gegen Feingold	Pehavi
Alba	langsam	1 mV Zeit bis 0 : 2′	300 mV
Alba	abgeschreckt	0,95 mV Zeit bis 0 : 4¼′	59 mV
Pedagan	langsam	0,8 mV Zeit bis 0 : 1¾′	95 mV
Pedagan	abgeschreckt	0,9 mV Zeit bis 0 : 17½′	62 mV
Phöbusgold	langsam	0,6 mV Zeit bis 0 : 1′	69 mV
Phöbusgold	abgeschreckt	0,7 mV Zeit bis 0 : 2′	65 mV
Pallagold	langsam	1,15 mV Zeit bis 0 : 3′	80 mV
Pallagold	abgeschreckt	1,1 mV Zeit bis 0 : 2′	52 mV
Palliag B	langsam	1,1 mV Zeit bis 0 : 11′	75 mV
Palliag B	abgeschreckt	1,0 mV Zeit bis 0 : 55′	66 mV
Palliag M	langsam	1,0 mV Zeit bis 0 : 14½′	80 mV
Palliag M	abgeschreckt	1,5 mV Zeit bis 0 : 12,1′	105 mV

Tabelle 2

Tabelle 3

Metall	Art des Abkühlens	Anfangs-gewicht	End-gewicht	Gewichts-verlust	Oberfläche des Werkstückes in dm²	Korrosion pro Tag und dm²
Alba	langsam	0,9519	0,9514	0,0005	0,022422	0,0044
Alba	abgeschr.	0,8134	0,8134	0,0000		
Pedagan	langsam	0,8347	0,8340	0,0007	0,022522	0,0062
Pedagan	abgeschr.	1,1180	1,1178	0,0002	0,121770	0,00165
Phöbusgold	langsam	1,1419	1,1412	0,0007	0,022734	0,00615
Phöbusgold	abgeschr.	1,2063	1,2063	0,0000		
Pallagold	langsam	1,2630	1,2623	0,0007	0,023912	0,00585
Pallagold	abgeschr.	1,3056	1,3056	0,0000		
Palliag B	langsam	0,9717	0,9716	0,0001	0,022264	0,00089
Palliag B	abgeschr.	1,2340	1,2340	0,0000		
Palliag M	langsam	1,1971	1,1967	0,0004	0,024354	0,00328
Palliag M	abgeschr.	0,9843	0,9843	0,0000		

Lebenslauf!

Am 28. Mai 1913 wurde ich, Otto Jung, als Sohn des Kaufmanns Max Jung in Berlin-Lichtenberg geboren.

Ich besuchte bis Ostern 1933 die 5. Oberrealschule in Berlin. Dann widmete ich mich dem Studium der Zahnheilkunde an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin.

Im April 1937 erhielt ich die Approbation und bin jetzt als Assistent tätig.